

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55—33473

① Int. Cl. ²	識別記号	庁内整理番号	② 公開 昭和55年(1980)3月8日
C 07 D 209/08		7242—4C	
207/33		7242—4C	
401/06		6670—4C	発明の数 7
405/06		6670—4C	審査請求 未請求
409/06		6365—4C	
455/04		6736—4C	
C 09 B 11/02		6859—4H	
// B 41 M 5/12	1 0 3	6609—2H ※	(全 88 頁)

⑰ 置換(フェニルスルホニル)メタン類およびそれらの製造法

⑱ 特 願 昭54—101151

⑲ 出 願 昭54(1979)8月8日

優先権主張 ⑳ 1978年8月8日㉑ 米国(US)

㉒ 931654

㉓ 発 明 者 ポール・ジョセフ・シユミット
アメリカ合衆国オハイオ州シヤ⑳ 出 願 人 スクーリング・ドラッグ・イン
コーポレーテッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・パーク・アベニ
ュー90㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅泰三 外2名
最終頁に続く

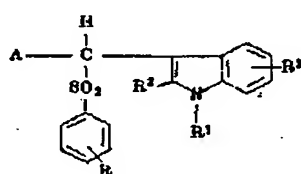
明 細 書

1 [発明の名称]

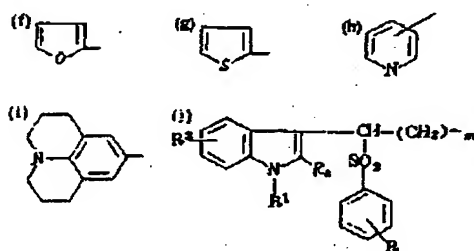
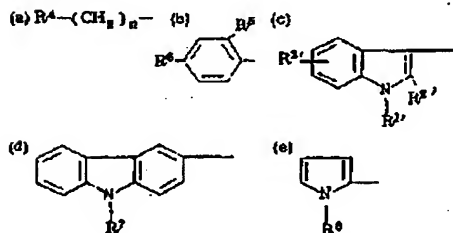
置換(フェニルスルホニル)メタン類およびそれらの製造法。

2 [特許請求の範囲]

1 式 工



式中 A は



を置き、

R は水素、C₁~C₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、メトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを置き、R¹およびR^{1'} のおのふのは水素、C₁~C₁₀アルキル、C₂~C₆アルケニル、ベンジルまたはベンゼン環がハロまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは2つで置換されたベンジルを置き、R²およびR^{2'} のおのふのは水素、C₁~C₃アルキルまたはフェニルを置き、各々、各インドリル系の5および/または6一位に存在するR³およびR^{3'} は各々水素、C₁~C₃ア

特開昭55-33473(2)

ルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを表わし、 R^2 は水素またはメチルを表わし、

R^3 は水素、アルキルが非置三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし、

R^4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非置三 $C_1 \sim C_4$ であるジアルキルアミノまたはアルキルが非置三 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つによつて置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし、

R^5 および R^6 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフェニルを表わし、

n は0~10の整数を表わし、ただし n が0でありかつ R^5 が水素またはメチルであるとき、 R^5 、 R^6 および R^7 は同時に水素であることはできず、そして、

m は0~6の整数を表わす、

の化合物。

2. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
3. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
4. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(フェニルスルホニル)]メタン。
5. [(4-メトキシフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
6. [(4-ジメチルアミノフェニル)(2-フェニル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
7. [(4-ジメチルアミノフェニル)(3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
8. [(4-ジメチルアミノフェニル)(2,5-

-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

9. [(4-クロロフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

10. [(4-メチルフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

11. [(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

12. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メトキシフェニル)]メタン。

13. [(4-ジエチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-クロロフェニルスルホニル)]メタン。

14. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ドデ-

シルフェニルスルホニル)]メタン。

15. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。

16. [ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

17. [(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

18. [(9-エチル-3-カルバゾリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

19. [(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

20. [(2-フラニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

21. [(2-フラニル)(1-エチル-2-メチ-

特開昭65-33473(公)

ル-3-インドリル)(ベンゼンスルホニル)]メタン。

22. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

23. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルサキシフェニルスルホニル)]メタン。

24. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-クロロフェニルスルホニル)]メタン。

25. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルフェニルスルホニル)]メタン。

26. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(ベンゼンスルホニル)]メタン。

27. Aが2-ピリジニルである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

28. [(2-ピリジニル)(1-エチル-2-メ

チル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

29. [(2-ピリジニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。

30. [(2-ピリジニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

31. [(メチル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

32. [(4-ヘキシル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

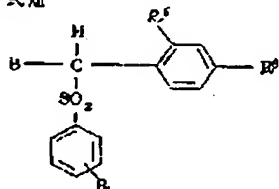
33. [(メチル)(2-フェニル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

34. [1, 4-ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-1, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

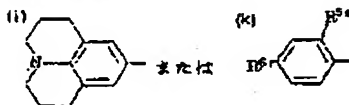
35. [1, 5-ビス(1-エチル-2-メチル-

3-インドリル)-1, 5-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

36. 式Ⅱ



式中Bは式



を有し、

Rは水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドを被置き、

R^5 および R^6 は水素、アルキルが非第3 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを被置き、

R^6 は水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第3 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第3 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを被置き、

R^6 は水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはハロを被置き、そして R^5 または R^6 がジアルキルアミノである場合、 R^5 はジアルキルアミノ(ここでアルキルは非第3 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)またはN-アルキルベンジルアミノ(ここでアルキルは非第3 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルはベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい)を被置き、

R^6 は $C_1 \sim C_3$ アルコキシを被置き、

の[(4-(2- R^5 -4- R^6 -フェニル)(R -フェニルスルホニル)]メタン。

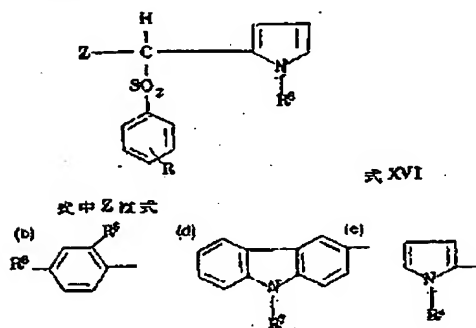
37. [(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェ

ニル) (4-メトキシフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

38. [(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) (4-メチルフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

39. [(9-エトリジニル) (4-ジメチルアミノフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

40. 式XVI



ルホニル)]メタン。

41. [(4-クロロフェニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

42. [(4-メチルフェニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

43. [(4-メトキシフェニル) (1-メチル-2-ピロリル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。

44. [(4-メトキシフェニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

45. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。

46. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ピロリル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。

47. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

特開255-33473(4)



の1つを有し。

Rは水素、 C_1-C_{12} アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを有し。

R¹は水素、アルキルが非第三 C_1-C_4 アルキルであるジアルキルアミノ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシまたはハロを有し。

R²は水素、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 C_1-C_4 アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 C_1-C_4 アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてヘミまたは C_1-C_3 アルキルの1つまたは2つで置換されているようなN-アルキルベンジルアミノを有し。そして

R³およびR⁴は水素、 C_1-C_3 アルキルまたはフェニルである。

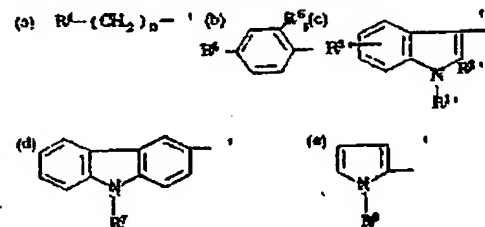
の(2) (1-R⁵-2-ピロリル) (R⁶-フェニル)

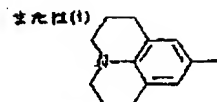
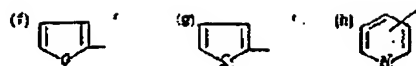
48. [(2-フラニル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

49. [(9-エチル-3-カルバゾリル) (1-メチル-2-ピロリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

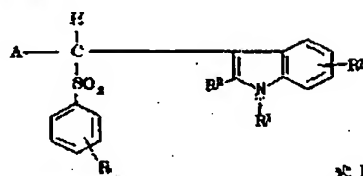
50. Rが C_1-C_{12} アルキルではない特許請求の範囲第1、27および36項のいずれかに記載の化合物。

51. ほぼ等モル割合において対応する1-R⁷-2-R⁸-5/6-R⁹-インドールを対応するR-フェニルスルフィン酸および対応する式A-CHOのアルデヒドと、触媒の存在で相互作用させて、Aが

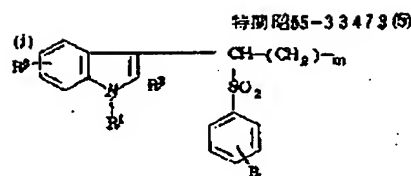




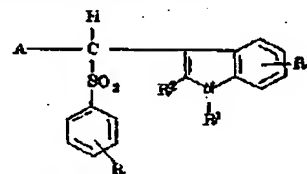
である式 I



の化合物を製造するか、あるいはほぼ 2 モル割合の 1-R²-2-R³-5/6-R³-インドールをほぼ 2 モル割合の R-フェニルスルフィン酸および 1 モル割合の対応する式 (CH₂)_m(CHO)₂ のジアルデヒドまたは 2, 5-ジ(C₁~C₃アルコキシ)テトラヒドロフランと、触媒の存在下で相互作用させて、A が

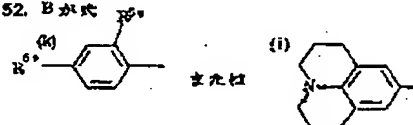


であり、2, 5-ジ(C₁~C₃アルコキシ)テトラヒドロフランを使用するときは得られた化合物におけるのが 2 である、式 I



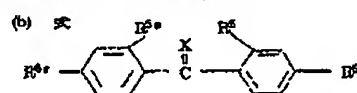
の化合物を製造することを特徴とする、特許請求の範囲第 1 または 1 および 50 項記載の化合物の製造法。

52. B が式



を有する特許請求の範囲第 3 項記載の化合物を製造するにあたり、

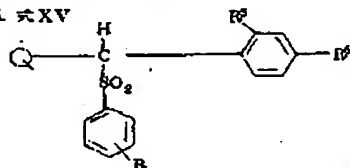
(a) ほぼ等モル割合において対応する 2-R²-4-R³-ベンズアルデヒドを対応する式 B-H の化合物および対応する R-フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させ、



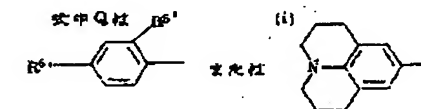
ここで C=X は C=O、CHNH₂ または CHOH を表わす。

の 2-R²-4-R³-2-R²-4-R³-ジフェニルメタン誘導体を式 R-C₆H₄SO₂H の対応するフェニルスルフィン酸と相互作用させる、ことを特徴とする方法。

53. 式 XV



式 XV



を有し、R は水素、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドのうちの 1 つまたは 2 つを表わし、R² および R³ は水素、アルキルが非置三 C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁~C₃アルキル、C₁~C₄アルコキシまたはハロを表わし、そして R² および R³ は水素、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、アルキルが非置三 C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非置三 C₁~C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは C₁~C₃アルキルの 1 つまたは 2 つにより置換されていてもよい N-アルキルベンジルアミノを表わす、の化合物を製造するにあたり、ほぼ等モル割合において対応する 2-R²-4-R³-ベンズアルデヒドを対応する式 Q-H の化合物および対応する R-フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互

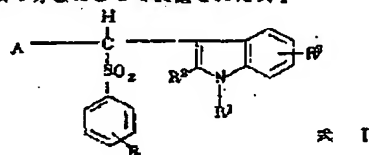
作用させることを特徴とする方法。

54. ほぼ等モル割合において対応する 2-R⁵-4-R⁶-ベンゼンを対応する式 Q-CHO の化合物および対応する R-フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第 53 項記載の方法の製造法。

55. R が C₄~C₁₂ アルキルではなく、そして触媒はルイス酸である特許請求の範囲第 51 または 53 項記載の方法。

56. ほぼ等モル割合において対応する 1-R⁷-ピロールを R-フェニルスルフィン酸および対応する式 Z-CHO のアルデヒドと、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第 40 項記載の化合物の製造法。

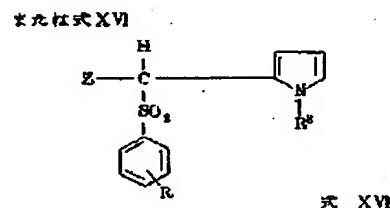
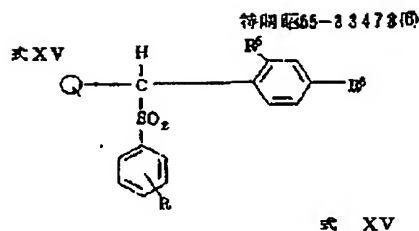
57. 特許請求の範囲第 52~56 項のいずれかに記載の方法によつて製造された式 I



式 I

スルホニル)メタン、[ビス(インドリル)-ビニル-(アリールスルホニル)]アルカン、[ビス(アリール)(アリールスルホニル)]メタン、[(ヘテリル)(ピロリル)(アリールスルホニル)]メタン、[(アリール)(ピロリル)(アリールスルホニル)]メタン、および[(アリール)(ヘテリル)(アリールスルホニル)]メタンに關し、これらは着色剤前駆物質として、とくにカーボンレス複写の分野、たとえば、原庄系において、そして熱マーキング系において有用であり、そして本発明はさらに該化合物の製造法に關する。

広く種々の構造のタイプの有機化合物のいくつかのクラスは、カーボンレス複写のための着色の前駆物質として有用であることが知られている。いつそう重要なクラスのうちに、次のものを挙べることができる：フェノチアジン、たとえば、ベンゾイルロイコメチレンブルー；フタラジン、たとえば、クリスタルバイオレットラクトン；フルオラン、たとえば、2'-アミノ-6'-ジエチル



の化合物。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、新規な置換(フェニルスルホニル)メタン、とくに[(アリール)(インドリル)(アリールスルホニル)]メタン、[(ヘテリル)(インドリル)(アリールスルホニル)]メタン、[(アルキル)(インドリル)(アリール

アミノフルオランおよび2'-ジベンジルアミノ-6'-ジエチルアミノフルオラン；ミチラー(Michler)のヒドロールのアリールスルフィネート塩；および種々の他のタイプの、臨時的に受け入れられているカーボンレスコピー系に普通に使われている着色の前駆物質、たとえば、米国特許2712507、2800457、3041289および4000087に示されているもの、先行技術の色形成剤の多くは1または2以上の欠点、たとえば、低い着色力、劣った光安定性、低い耐昇華性、標準のオフィス用コピー機、たとえば、セロックス型のコピー機における色現像した形の低い複写能力、および普通の有機溶媒中の低い溶解性に悩まされ、後者の欠点はそれゆえ感圧複写系における使用に対して十分な濃度のマイクログラフェル化した溶液を得るためには特殊な高価な溶媒を使用することを必要とする。

Licari および Dougherty は、Journal of the American Chemical Society、76 4039 (1954) 中に、グラインおよび対応するスルフィ

ン酸またはその塩からの3-インドールメチルア
ニルスルホンおよび3-インドールメチルP-
トルエンスルホンの製造および物理的性質を記載
している。これらの化合物は制癌特性または植物
生長因子特性を有することが示されている。

Hellmann および Müller は、Chemische
Berichte, 98, 638 (1965) 中に、酢酸と N,N-
ジメチルホルムアミド中の活性な集合有インド
ール、パラホルムアルデヒドおよびスルフィン酸
ナトリウム塩の相互作用からの3-ベンゾールス
ルホンメチルインドール、3-[4-トルオ
ールスルホンメチル]インドールおよび3-[4-
クロロベンゾールスルホンメチル]インド
ールの製造および物理的性質を記載している。これ
らの化合物の実用性について示されている。

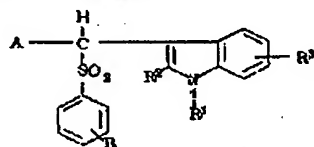
他の先行技術には、次のものが包含される：
Treibo および Herrmann は、Houpe-Seyler's
Zeitschrift fuer Physiologische Chemie
299, 168-185 (1955) [Chemical Abstracts
50:9441 (1956)] 中に (2-メチル-3-イン

(ジメチルアミノ)ベンズヒドリル]スルホンの
製造および物理的性質を記載している。

さて、われわれは、前述の Licari および
Dougherty により、そして Hellmann および Müller
により、記載されたタイプの化合物のクラスは熱
暴露により着色物質に容易に変換することを見
出した。この性質により、これらの化合物は記録系
および複写系において使用されるような熱マーキ
ング系に導入するために有用である。

本発明は、原圧複写系および熱マーキング系に
おける前駆物質として有用である新規な(フェニ
ルスルホン)メタンを提供する。これらの化合
物は、きわめてすぐれた着色力およびゼログロ
スコピー能力、および普通の溶液中の高上した溶解
性を有する着色した像を形成する。

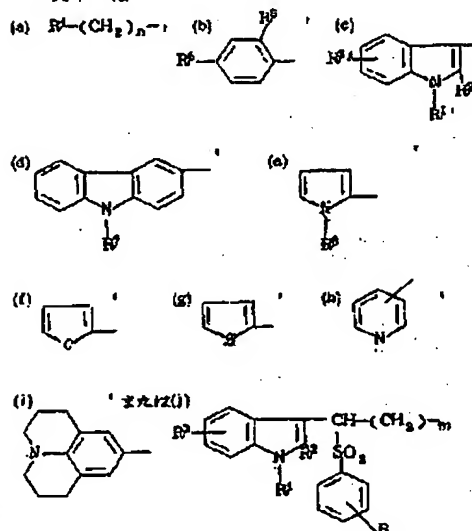
本発明の1つの面は、式 I



特開昭55-38473(7)

ドリル) (P-ジメチルアミノフェニル)メタン
パーコレートの製造および物理的性質を記載して
あり、米国特許 3,993,088 は、なかでも、常態
で無色のロイコナチレン染料を開示しており、米
国特許 3,193,404 はスルフィン酸およびベンズ
ヒドロールの相互作用から誘導された一連の常態
で無色の染料を開示しており、ドイツ国公開明
細書 2,245,322 は、なかでも、置換ジフェニル
メタンの酸化、引き続き式 ZM (ここで Z はアリ
ールスルホン基であることができそして M は水素、
またはナトリウム、カリウムもしくはアンモニウ
ムの陽イオンである)化合物との反応により生成
するといわれる化合物を開示しており、ドイツ国
公開明細 2,208,611 は酸性媒体中の適当なロイ
カラジンおよびスルフィン酸の結合による一連
の化合物の製造法を開示しており、そして
Hiseberg は、Chemische Berichte, 50, 468-
473 (1917) 中で、希塩酸中の 4, 4'-ビス(ジメ
チルアミノ)ベンズヒドロールとベンゼンスルホ
ン酸との反応によるフェニル-〔4, 4'-ビス

式中 A は



を表わし、

R は水素、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、

ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを置き、

R^1 および R^2 のおののけは水素、 $C_1\sim C_4$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルケニル、ベンジルまたはベンゼン環がハロまたは $C_1\sim C_4$ アルキルの1つまたは2つで置換されたベンジルを表わし、

R^3 および R^4 のおののけは水素、 $C_1\sim C_4$ アルキルまたはフェニルを表わし、

R^5 および R^6 のおののけはそれらのそれぞれのインドリル系の5または6-位置に存在し、そして水素、 $C_1\sim C_4$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを置き、

R^7 は水素またはメチルを表わし、

R^8 は水素、アルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1\sim C_4$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし、

R^9 は水素、 $C_1\sim C_4$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ でアルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環に

特開昭65-33473(8)

てハロまたは $C_1\sim C_4$ アルキルの1つまたは2つによつて置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし、

R^{10} および R^{11} は水素、 $C_1\sim C_4$ アルキルまたはフェニルを表わし、

n は0~10の整数を表わし、ただし n が0でありかつ R^1 が水素またはメチルであるとき、 R^2 、 R^3 および R^4 は同時に水素であることはできず、

そして

m は0~6の整数を表わす、

の〔(A)-(1- R^1 -2- R^2 -5/ R^3 -6- R^4 -3-インドリル) (R-フェニルエチルホニル)メタン〕に関する、

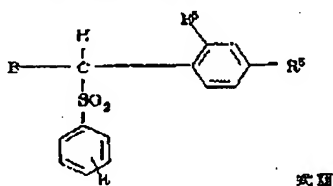
便宜上、式I内にはいる化合物の種々の部分群を以後表Aの式に基づいて異なる式の番号で、次のように表わす：

表Aの式	式の番号
(a)	X
(b)	II
(c)	III

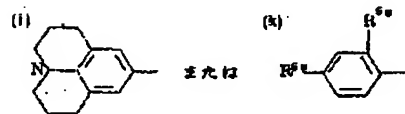
(d)	IV
(e)	V
(f)	VI
(g)	VII
(h)	IX
(i)	XI

その上、式IにおけるAがグループ(a)にあるとき、それは好ましくはR-ビリジル基であり、これらの2-ビリジル化合物を以後式IIの化合物という、

本発明の他の面は、式II



式IIは式



を有し、

R 、 R^1 および R^2 は式Iにおいて上に短縮したとおりである、

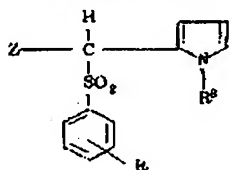
R^3 は水素、アルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1\sim C_4$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし、

R^4 は水素、 $C_1\sim C_4$ アルキルまたはハロを表わし、そして R^5 または R^6 がジアルキルアミノである場合、 R^7 はジアルキルアミノ(ここでアルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ アルキルである)またはN-アルキルベンジルアミノ(ここでアルキルが非第3 $C_1\sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1\sim C_4$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい)を表わすこともでき、そして R^8 または R^9 が水素以外である場合、 R^{10} は $C_1\sim C_4$ アルコキシを表わすこともできる、

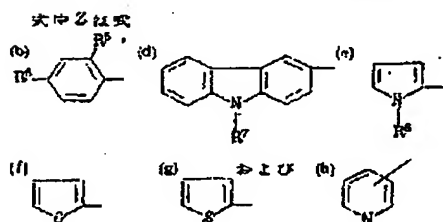
の〔(4)-(2-R²-4-R³-フェニル) (R-フェニルスルホニル)〕メタンに関する。

便宜上、Rが式(R)をもつ式Ⅰの化合物を以後式Ⅲの化合物と呼び、一方Rが式(i)をもつ式Ⅰの化合物を式Ⅳの化合物と呼ぶ。

本発明の種々の面は、式XVI



式 XVI



ここで使用するようは、「C₁-C₂ アルキル」「C₁-C₁₂ アルキル」および「C₁-C₁₈ アルキル」という語は、飽和の1個の直鎖または分枝鎖の脂肪族炭化水素基、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、1-ブチル、アミル、1-メチルブチル、3-メチルブチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、オクタチル、イソオクタチル、2-エチルヘキシル、ノニル、3-ニニルヘプチル、ドデシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、1, 3, 5-トリメチルヘキシル、1, 5-ジメチル-4-エチルヘキシル、5-メチル-2-ブチルヘキシル、2-プロピルノニル、2-ブチルオクタチル、2-ペンチルノニル、1, 2-ジメチルヘキサデシルなどを意味する。

「C₁-C₄ アルコキシ」および「C₁-C₄ アルコシ」いう語は、飽和の、非環式の、直鎖または分枝鎖の基、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロ

特開昭55-28473 冊

の1つを有し、そしてR、R²、R³、R⁴およびR⁵は式Iにおいて上に定義したとおりである。

の〔(4)-(1-R²-2-ピロソル) (R-フェニルスルホニル)〕メタンに関する。

便宜上、Zが式(R)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)をもつ式XVIの化合物を以後それぞれ式XVII、XVIII、XIXおよびXXの化合物と呼ぶ。

ここで使用する語「ハロ」はクロロ、フルオロ、ブロモおよびヨードを包含する。クロロは比較的コストが低く、必要なクロロ置換中間体の製造が容易であるため、そして他のハロゲンハロよりすぐれた特定の利点を与えないため、好ましいハロ置換基である。しかしながら、他の前述のハロ置換基も満足すべきものである。

アルキルが「非限三C₁-C₄アルキル」であるジアルキルアミノという語は、直鎖または分枝鎖であつてもよい飽和置換基、たとえば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、イソブチルアミノなどを意味する。

キシ、イソプロボキシ、ブトキシ、Sec-ブトキシ、イソブトキシおよび1-ブトキシを包含する。

ここで使用するようは、「C₂-C₄ アルケニル」という語1個の単一二重結合を有する脂肪族基、たとえば、エチニル(またはビニル)、2-プロペニル(またはアリル)、1-メチルエチニル(またはイソプロペニル)、2-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-ブチニルおよび3-ブチニルを意味する。

Aが式(a)-(i)を有する式Iの化合物は、性毎分子比率で対応する1-R²-2-R³-5/6-R⁴-インドールをR-フェニルスルフィン酸および対応する式A-CHOのアルデヒドと酸塩の存在で相互反応させることからなる第1方法によつて製造でき、ここでA、R、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は上に定義したとおりである。

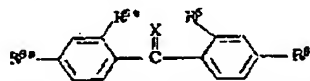
Aが式(i)をもつ式Iの化合物(式XIIの化合物)は、性毎2分子の比率の対応する1-R²-2-R³-5/6-R⁴-インドールを性毎2分子当量の対応

特開昭65-33478C10

するR-フェニルメルフィン酸および経度1分子当量の式 $(CH_2)_m(COX)_2$ の対応するアルデヒド、または適当な2、5-ジ(C₁-C₃アルコキシ)テトラヒドロフランと触媒の存在で相互反応させることとなる第2方法によつて製造でき、ここでR、R¹、R²およびR³は式Iについて上に定義したとおりである。

式IIの化合物は、ほぼ等分子比で適当な2-R¹-4-R²-ベンズアルデヒドを適当な式B-Hの化合物および適当なR-フェニルメルフィン酸と触媒の存在で相互作用させることとなる第3方法によつて製造できる。

別法として、式IIのこれらの新規な化合物は、ドイツ国公開特許第2243322および2208611および前述のHinsbergの方法に類似する第4方法により、すなわち、式

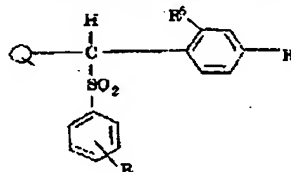


ここでC=XはC=O、CH₂Si₃またはCH₂OH

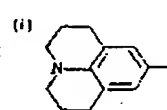
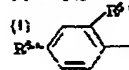
を被わす、

の2-R¹-4-R²-2'-R³-4'-R⁴-ジフェニルメタン誘導体を対応する式R-C₆H₄-SO₂Hのフェニルメルフィン酸と相互作用させることによつて製造できる。

また、前述の第3方法を用いて式XV



式中Qは



を有し、Rは水素、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₃アルコキシ、ハロ、エトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを被わす、R¹およびR²は水素、アルキル

ルが非置三C₁-C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシまたはハロを被わす、そしてR³およびR⁴は水素、C₁-C₃アルキル、C₁-C₃アルコキシ、ハロ、アルキルが非置三C₁-C₄アルキルであるアルキルアミノまたはアルキルが非置三C₁-C₄アルキルでありかつベンゼンがベンゼン環においてハロまたはC₁-C₃アルキルの1つまたは2つにより置換されているよいN-アルキルベンジルアミノを被わす、の化合物は、R-フェニルメルフィン酸と対応する2-R¹-4-R²-ベンズアルデヒドおよび対応する式Q-Hの化合物または対応する2-R¹-4-R²-ベンゼンおよび対応する式Q-CO₂Hの化合物とから、製造できる。

式XVIの化合物は、低級アルコールで対応する1-R¹-ビニールをR-フェニルメルフィン酸および式Z-CO₂Hのアルデヒドと触媒の存在で相互作用させることとなる第5方法によつて製造でき、ここでZは上に定義したとおりであり、そしてR¹およびR²は式XVIにおいて与えたと

同一のそれぞれの意味を有する。

式I-Xの化合物を製造する前記方法において、アルデヒド官能は芳香族のA、B、QまたはZ部分上にあるいはインドール、フェニルまたはビロリル部分上に存在することができる。換言すると、CO₂Hは上に定義したようにA、B、QまたはZのための基(II)-(IV)のすべてに結合できる。

前述の第1、第3および第5の方法および第2の方法の要法は、便利には被記のような反応媒体と先づ低級炭化水素類のアルコールまたはN、N-ジメチルホルムアミド中で、被記のものから選ばれた触媒の存在で5-150°Cの範囲の温度において1-3時間実施する。こうして得られた式I、XVまたはXVIの生成物は、生成物が反応媒体中に不溶性である場合例外により、あるいは機質性物質、たとえば、トリエノールアミンまたは水酸化アンモニウムを添加してメタン化合物を沈澱させることにより、単離できる。別法として、反応混合物を水または希水性塩基、たとえば水酸化アンモニウム中に投入し、そして

特開昭55-33478(II)

メタン化合物を通過により単離するか、あるいは有機希酸、たとえば、クロロベンゼンまたはトルエンで抽出し、次いで有機希酸を蒸発して生成物を残留物として残すことができる。単離したメタン化合物は普通的手段、たとえば、粉砕、再結晶または適当な有機液体による再スラリー化によつて精製できる。

他方において、2、5-ジ(C₁-C₃アルコキシ)テトラヒドロフランを用いる本発明の第2方法の要法は、便利では後記のものから選んだ反応媒体中で後記のものから選んだ触媒、たとえば、遊離の存在で5〜50℃の範囲の温度において1〜18時間実施する。こうして得られた1、4-ビス(1-*tert*-2-*prop*-5/6-*prop*-3-インドリル)-1、4-ビス(R-マニエールスルホニル)ブタンは通過により単離できる。

前述の方法において出発物質として要求される脂肪族、芳香族および複素環式アルデヒドは、古いよく知られたクラスの化合物を構成し、それらの多くは商業的に入手できるか、あるいは技術的によ

く知られた普通の合成法によつて容易に得られる。本発明の方法を実施するときに有用な脂肪族、芳香族および複素環式のアルデヒドの例は、次の通りである：ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-プロモベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-エトキシベンズアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、4-4-イソプロピルベンズアルデヒド、2,4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-クロロ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ベンジルアミノベンズアルデヒド、5-メトキシインドール-3-カルボキシアルデヒド、4-(N-メチルベンジルアミノ)ベンズアルデヒド、

インドール-3-カルボキシアルデヒド、N-メチルピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-ピリジンカルボキシアルデヒド、3-ピリジンカルボキシアルデヒド、4-ピリジンカルボキシアルデヒド、ピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-4-オクセンカルボキシアルデヒド、N-エチル-3-カルバゾールカルボキシアルデヒド、2-メチル-1-*ortho*-ナフチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、1-*ortho*-ナフチル-2-フエニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、9-ホルミルジエノリジン、4-{N-エチルベンジルアミノ}ベンズアルデヒド、1、2-ジメチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、1-エチル-2-フエニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、2-メチル-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、プロナール、ヘキサンール、ヘプタアルデヒド、オクタ

アルデヒド、プロピオンアルデヒド、バレルアルデヒド、グルタルアルデヒドおよびノニルアルデヒド。

第1および第2の反応に要求される1-*tert*-2-*prop*-5/6-*prop*-インドール化合物と第5方法において要求される1-*prop*-ピロールは、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる、古いよく知られたクラスの化合物を構成する。このクラスの化合物の例は、次の通りである：インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、1,2-ジメチルインドール、1-エチル-2-メチルインドール、2-フエニルインドール、1-プロピル-2-メチルインドール、1-ベンジル-2-メチルインドール、1-ブチル-2-メチルインドール、1-オクタール-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-5-フルオロインドール、1-メチル-6-エトロインドール、5-メトキシ-1-ブチルインドール、1-ブチル-2-メチルインドール、1,2-ジメチル-6-エトロ

特開昭55-33479(12)

インドール、1-(4-クロロベンジル)-2-メチル-5-ニトロインドール、2-エチルインドール、2-エチル-1-メチルインドール、1-イソプロピルインドール、2-イソプロピルインドール、1-メチル-5-プロモ-6-ニトロインドール、2, 5, 6-トリメチルインドール、1-イソブチル-2-メチルインドール、6-プロモ-2-メチルインドール、1-ヘキシルインドール、1-(2, 5-ジメチルベンジル)-2-メチルインドール、2-プロピルインドール、6-クロロ-2-フェニルインドール、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチルインドール、1-(2, 6-ジクロロベンジル)-2-メチルインドール、1-ビニル-2-メチルインドール、2-エチル-6-メチルインドール、6-フルオロ-1-ベンジルインドール、1-(4-プロモベンジル)-2-イソプロピルインドール、1-(3-クロロベンジル)-2-エチルインドール、5-クロロ-1-ベンジルインドール、1-(2-フルオロベンジル)-2-メチルインドール、

5-クロロ-1-(1-メチルヘキシル)インドール、5, 6-ジメチルインドール、1-(2-メチルベンジル)-2-メチルインドール、5, 6-ジクロロ-2-フェニルインドール、1-イソamilインドール、1-[3-(2-メチル)-1-プロペニル]-2-メチルインドール、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-プロピルピロール、N-イソプロピルピロール、N-フェニルピロール、カルバゾール、9-メチルカルバゾール、9-エチルカルバゾール、9-プロピルカルバゾール、9-イソプロピルカルバゾール、および9-フェニルカルバゾール。

本発明の方法において要求されるベンゼンスルフィン酸および置換ベンゼンスルフィン酸は、古くかつよく知られたクラスの化合物を形成する。さらに、スルフィン酸は不安定であり、ある期間貯蔵できないことはよく知られている。一般に、本発明の方法においては、スルフィン酸は反応媒体中に、スルフィン酸のアルカリ金属、アルカリ

土類金属またはアンモニウムの塩を触媒で酸性にすることによつて、その場で発生させる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムの塩は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得ることができる。たとえば、塩化ベンゼンスルホン酸を亜硫酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムと水中で相互作用させて置換ベンゼンスルフィン酸ナトリウムを生成する。その塩自体は安定であり、反応に必要とされるまで貯蔵できる。塩化ベンゼンスルホン酸は、オキシ塩化リンをベンゼンスルホン酸またはその塩に作用させて容易に得ることができる。これらのベンゼンスルホン酸の製造において有用な塩化ベンゼンスルホンの例は、次のとおりである：塩化ベンゼンスルホン、塩化P-トルエンスルホン、塩化P-プロモベンゼンスルホン、塩化P-タクロベンゼンスルホン、塩化4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン、塩化2, 5-ジクロロベンゼンスルホン、塩化3, 4-ジクロロベンゼンスルホン、塩化2, 4-ジメチルベンゼンスル

ホン、塩化2, 5-ジメチルベンゼンスルホン、塩化2, 4-ジニトロベンゼンスルホン、塩化D-フルオロベンゼンスルホン、塩化D-ヨードベンゼンスルホン、塩化Q-ニトロベンゼンスルホン、塩化M-ニトロベンゼンスルホン、塩化P-ニトロベンゼンスルホン、塩化4-メチルベンゼンスルホン、塩化D-アセトアミドベンゼンスルホン、および塩化P-デシルベンゼンスルホン。

本発明の他の方法に要求される、式B-HおよびQ-Hで表わされる芳香族および複素環族の化合物は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる。古くかつよく知られたクラスの化合物を構成する。これらのクラスの例は、次のとおりである：N-ベンジル-N-sec-ブチルアニリン、N-ジ-sec-ブチルアニリン、N, N-ジエチル-3-イソプロピルアニリン、N, N-ジイソブチルアニリン、N, N-ジエチル-3-プロポキシアニリン、N, N-ジイソプロピルアニリン、N-イソプロピル-N-メチルアニリ

特開昭55-83473(13)

ジ、N-メチル-N-プロピルアニリン、N、N、N'、N'-テトラブチル-N-フェニレンジアミン、N、N-ジプロピル-Q-アエシジン、N-イソブチル-N-エチルアニリン、N、N、N'、N'-テトラエチル-N-フェニレンジアミン、N-プロピル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-N-エチルアニリン、N-ベンジル-N-sec-ブチル-N-プロピルアニリン、N、N-ジメチル-N-メチルイソジン、ジエタジン、N、N、N'、N'-テトラメチル-N-フェニレンジアミン、N、N-ジブチルアニリン、N、N-ジエチル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-N-メチルイソジン、N、N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N-ベンジル-N-メチルアニリン、N-ベンジル-N-プロピルアニリン、N、Nジメチル-N-プロモエタジン、N、N、N'、N'-テトライソプロピルアニリン、N、N-ジブチル-N-フルオロアニリン、

N-ベンジル-N-メチル-N-エチルアニリン、N、N、N'、N'-テトラ-sec-ブチル-N-フェニレンジアミン、N-ベンジル-N-ブチル-N-コードアニリン、およびN、N-ジイソプロピル-N-クロロアニリン。

ここで使用するように「触媒」という語は、アルデヒド部分を活性化し、それをいつそう置換を受けやすくする物質を意味する。これらの触媒のうちには、酸性ハロゲン化物ルイス酸触媒、ブレンステッド酸触媒、酸性氧化物触媒、酸性陽イオン交換樹脂触媒、および反応媒体中で部分的に加水分解して酸性条件を形成できる有機または無機物質がある。触媒の例は、次のとおりである：臭化水素酸、硫酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸、フルオロホリ酸、過塩素酸、アリールスルホン酸およびアルキルスルホン酸。たとえば、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸、プロピオン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、マロン酸、クエン酸、フマル酸、

安息香酸、ナリル酸、ピクリン酸、トリメリット酸、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化第二スズ、三塩化リン、五塩化リン、三フッ化ホウ素エーテル、オキシ塩化リン、塩化チオニル、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、五酸化リン、塩化ベンゾイル、過酸化ベンゾイル、アツ化カリウム、スルホン化石炭、スルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂、スルホン化ジビニルベンゼン重合体、およびカルボキシル、フェノール基またはアルミノシリケート骨格構造を有する交換体。さらに、反応に参加するスルフィン酸はある場合に触媒として作用し、こうして特別な触媒の反応への添加を省略できる。

ここで使用する「反応媒体」という語は、反応成分を分散し、部分的に溶解するか、または完全に溶解することにより、これらの反応成分に流動性の媒体を提供して反応成分を相互作用させて置換ノメタニ化合物を生成させることができる、非溶媒または溶媒を意味する。「反応媒体」として単独または組み合わせで使用できる化合物の例は、

次のとおりである：メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、クロロベンゼン、1-エチル-2-メチルインドール、アセトニトリル、エチレンジクロリド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアニリン、イソプロピルクラウンエーテルおよび水。

本発明は、5種類の前述の方法のいずれかによって製造された、前記式I-XXのいずれか1つの化合物にその範囲が及ぶ。

また、本発明は、式I-XXIVおよびXVI-XXのいずれか1つの化合物を色形成物質として含有する感圧性のカーボンレス複写系または熱マーキング系に関する。1つのこのような系は感圧性転写シートからなり、電子受容層を有する受容シートとともに使用するために適合し、そして式I-XXIVおよびXVI-XXの1つの少なくとも1種の

化合物からなる色彩成物質の液状溶液を含有する圧力隔壁マイクロカプセルの層で1つの側面が被覆された支持シートを含む。他のこのような系は熱応答性記録材料からなり、式I-XIVおよびXVI-XIXの1つの少なくとも1種の色彩成化合物と酸性現像剤とからなる混合物を含有する層で1つの側面が被覆された支持シートを含む。それらは熱を加えたとき色彩成化合物と酸性現像剤との間でマーク形成反応を起こすように配置されている。

また、式Xの化合物は、酸性現像剤を用いないで該化合物で処理した紙を加熱した鉄線または加熱したタイプと接触したとき、赤ないし紫色の色相の着色された像を生成することがわかった。本発明のこのグループの化合物は、ビスフェノールAのような酸性現像剤の混入を必要とする熱複写系に用いられる化合物よりも、着色された像の生成にただ1種の成分を含有する熱コピー系を提供することにおいて、決定的に有利である。こうして、本発明は、色彩成物質として、式Xにこ

色は他の色彩成剤と混合してトナーとして使用して、概ましくはゼログラフ手段で容易にコピーできる無彩色の像を生成できる。

本発明の化合物は、カーボンレス複写分野で知られている固体的に受け入れられた系のいずれにも混入できる。このような用途の典型的な技術は次のとおりである。必要に応じて他の色彩成剤と混合して、適当な溶液中で、式I-XIVおよびXVI-XIXの1種または2種以上の無色の前駆化合物を含有する溶液も、よく知られた方法で、たとえば、米国特許5642649、5429827および4,000,087中に記載するような方法でマイクロカプセル化する。マイクロカプセルを適当な割合の助けによりシートの高面に被覆し、そして被覆した転写シートをそれからマニホールド中にマイクロカプセルを被覆した側面を電子受容物質、たとえば、シリコン粘土またはフェノール樹脂で被覆した受容シートと接触させて、組み合わせる。鉄線、タイプライナーまたは筆記もしくは印刷の他の形態により及ぼされるような、マニホールド

特開昭55-33473(14)

ここでR、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵のおのおのは上に与えた同一のそれぞれの意味をする)の $[(CH_2)_n(1-R^1-2-R^2-5/6-19-5-インドリル)(R-フェニルスルホニル)メタンを含有する熱紙マーキング系を提供する。$

式I-XIVおよびXVI-XIXの新規な化合物は、描いた形態において本質的に無色である。酸性鉄、たとえばシリカゲルと、あるいは感光カーボンレス複写系において通常用いられる種類の1種、たとえば、シリコン粘土またはフェノール樹脂と接触させると、式I-XIVおよびXVI-XIXの化合物は良ないしきわめてすぐれた着色力の黄から青味赤ないし赤味紫色の着色像を生成し、そしてきわめてすぐれたゼログラフコピー能力と高上した普通の有機溶媒中の溶解性を有する。こうしてこれらの化合物は無色の前駆物質、すなわち、感光カーボンレス複写系における色彩成物質として使用するためによく適する。より暗色の紫色は容易にコピーできる像をつくるために色彩成剤として単独で使用でき、これに対して黄、赤および青の

加わった圧力は、表面のカプセルを開裂する。開裂したマイクロカプセルから解放された色彩成物質の形態は、受容シートへ流れ、そしてその上の酸性鉄と接触すると、すぐれた着色力の黄ないし赤味紫に着色した像を形成する。もちろん、この適用方法の要法も利用できることは明らかである。たとえば、マニホールド中の受容シートは交互に主題化合物で被覆でき、そして酸性現像剤をマニホールド中の一番上のシートの高面に塗布したマイクロカプセル中に含有させることができ、あるいは受容シートは酸性現像剤とマイクロカプセル化した色彩成剤との両方を含有する混合物で被覆できる。

また、式I-XIVおよびXVI-XIXの化合物を米国特許5532375中に記載されているような無紙、すなわち、加熱された鉄線または加熱されたタイプと接触するとき着色された像を生成する紙において一般に使用される種類の酸性現像剤、たとえば、ビスフェノールAと均質に混合し、この混合物を加熱したとき、本発明の使用する特定

の化合物に溶解して、黄かの赤味紫へ変化する色の像を生ぜることがわかった。酸柱吸像剤、たとえば、ビスフェノールAと混合して加熱すると、深い色を生ずる式I-XIVおよびXVI-XXの化合物の能力は、熱紙などの分野で一般的に知られている方法のいずれかにおいて加熱した鉄等または加熱したタイプと接触することによつてオリジナルコピーまたは複製コピーを製造するいずれの場合でも、熱紙マーキング系において、それらの化合物を有用とする。

化学技術分野の熟練者にはもちろん理解されるように、本発明の化合物は少なくとも2つの互変異性体、すなわち、スルホンまたはスルフィン酸エステルとして存在でき、そして互換することができ、しかしながら、赤外および核磁気共鳴分光分析により、この式で描かれた構造、すなわち、スルホンまたはスルホン誘導体はここに記載した反応条件から存在する最もありそうな形であることが確立された。

本発明の化合物の分子構造は、合成法およびそ

特開昭55-33473(15)

の赤外および核磁気共鳴スペクトルの研究に基づいて割り当てた。

次の実施例により、本発明をさらに説明する。すべての融点は補正されていない。

実施例1

175.0mgのエチルアルコール、275.0mgの濃硫酸、30.4g(0.15モル)の86.4%のD-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび18.5g(0.125モル)のP-ジメチルアミノベンズアルデヒドの、ほぼ5℃に冷却し、かきまぜた混合物に、19.5g(0.113モル)の91.2%の1-エチル-2-メチルインドールをゆっくり加えた。生ずる混合物も同温度でほぼ3時間30分間かきまぜ、その間色は青から黄に変化した。この混合物のPHは4.0のトリエタノールアミンの添加によりほぼ8に調整し、室温でほぼ20分間かきまぜた後、温度を55~60℃に上げ、その温度をほぼ20分間維持する。ほぼ10℃に冷却後、分離したピンク色の固体を濾過により集め、100.0mgの冷エチルアルコールで洗う。次いでこの固体を

350.0mgの水と10.0gのトリエタノールアミンとの混合物中に同温度でほぼ30分間けん濁し、濾過により集め、さき150.0mgの3%のトリエタノールアミン水溶液、最後に150.0mgの水で洗った。40℃で真空乾燥後、42.2gの[(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニル)スルホン]メタン(式II: R=4-CH₃; R'=C₂H₅; R''=CH₃; R'''=R''=H; R⁴=N(CH₃)₂)が得られ、これは155℃で軟化、そして159~161℃で溶解する。

有数の赤外の最大は、1310(SO₂;m)および1145(SO₂;m)cm⁻¹に現われた。核磁気共鳴スペクトル分析は、割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘土、シリカゲルまたはフェノール樹脂と接触させると、青味赤色の像を顕現した。

実施例2

かきまぜながら、3.8g(0.025モル)のP-ジメチルアミノベンズアルデヒドを、5.0mg

の濃硫酸、35.0mgのエチルアルコール、9.6g(0.03モル)の55.6%のD-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび2.9g(0.025モル)の1,2-ジメチルインドールの混合物へ加えた。55~60℃に加熱しながらほぼ1時間かきまぜた後、生ずる混合物をほぼ40℃に冷却し、25.0mgのエチルアルコールを加えた。

次いで、300mgの水と200gの水を混合物にかきまぜながらゆっくり加え、そして生ずる固体を濾過により集め、水洗した。水で洗った濾過ケーキを60.0mgの冷却したイソプロピルアルコールおよびややアルカリ性条件を維持するために十分な水酸化アンモニウム中に再びけん濁した。

5~10℃でほぼ45分間かきまぜた後、けん濁した固体を濾過により再び集め、15.0mgの新らしいイソプロピルアルコールで洗い、45℃で真空乾燥して8.9gの[(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニル)スルホン]メタン(式II: R=4-CH₃; R'=R''=CH₃; R'''=R⁴=H; R⁵

$=N(CH_3)_2$], 低いピンク～紫色の化合物。融点 $179 \sim 181^\circ\text{C}$ で得られた。

有意の赤外の最大は、 $1305 (80_2; W) \text{ cm}^{-1}$ および $1135 (30_2; W) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン形液をシリカゲル、酸性粘土またはフェノール樹脂と接触すると、青味～ピンク色の像を発現した。

実施例 3

175.0 mg のエチルアルコール、3.035 g (0.14 モル) の 8.14 当の β -ナフトルエンスルフィン酸ナトリウム、19.5 g (0.112 モル) の 9.12 当の 1-エチル-2-メチルインドールおよび 5.5 g (0.125 モル) のアセトアルデヒドのかきまぜた混合物に、窒素ふん囲気中であつ水水浴で温度をほぼ 5°C に維持しながら、27.5 ml の濃硫酸を逐々加えた。同温度でほぼ 4 時間かきまぜた後、分離した白色固体を濾過により集め、少量のエチルアルコールで洗い、一定重量に空気乾燥した。固体をエチルアルコールとメチルアルコールとの

有意の赤外の最大は、 $1290 (80_2; m) \text{ cm}^{-1}$ および $1138 (80_2; s) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。

この実施例で得られた 0.05 g の生成物と 0.05 g のビスフェノール A との均質に粉砕した混合物を、試験管中でゆつくり加熱した。混合物が $140 \sim 146^\circ\text{C}$ の範囲にわたつて溶解するにつれて、白から薄い紫色への色の変化が観察された。

実施例 4

5.0 g (0.043 モル) のインドール、1.5 g (0.05 モル) の β -ホルムアルデヒド、7.65 g (0.043 モル) の β -ナフトルエンスルフィン酸ナトリウム、38.7 ml の水酢酸および 3.66 mg の N 、 N -ジメチルホルムアミドのかきまぜた混合物を、ほぼ 150°C にわたつてほぼ 4 時間加熱した。次いでわずかに黒化した反応混合物をかきまぜながら、ほぼ 110 ml の水にゆつくり注ぎ入れ、そして 75.0 ml のクロロベンゼンを加えた。ほぼ 20 分後層が分離し、水層を第 2 回目に 75.0 ml の新しいクロロベンゼンで抽出し、分離した。有機抽出液を合わせ、冷水で洗い、分離した。合わせ

特開昭55-83473(16)

熱混合物中に溶かし、3.0 g の褐色明木炭で処理し、溶液を熱時濾過し、次いで同温度で一晩片側に置いた。生ずるスラリーを冷蔵庫にほぼ 2 時間入れた。次いで分離した固体を濾過により集め、500.0 ml のエチルアルコールで洗い、空気乾燥すると、17.8 g の [(メチル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニル) スルホニル] メタン [式 X: $R=4-CH_3$; $R^1=C_2H_5$; $R^2=CH_3$; $R^3=R^4=H$; $n=1$]、淡黄色の固体。融点 $140 \sim 142^\circ\text{C}$ 、紫色を発現する、が得られた。

有意な赤外の最大は、 $1290 (80_2; m) \text{ cm}^{-1}$ および $1138 (80_2; m) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。

分析: $C_{24}H_{23}NO_2S$ についての

計算値: C70.38; H67.5; N4.11; S9.38

実験値: C70.58; H69.4; N4.15; S9.26

上の再結晶からの濾液をほぼ 500 ml に濃縮し、冷却し、固体を濾過により集め、乾燥して、2.3 g の生成物の第 2 収量が得られ、この生成物を $140 \sim 151^\circ\text{C}$ の範囲にわたつて溶解した。

たクロロベンゼン層から固体が分離し、濾過により集め、乾燥すると、2.18 g の [(3-インドリル) (4-メチルフェニル) スルホニル] メタン [式 X: $R=4-CH_3$; $R^1=CH_3$; $R^2=CH_3$; $R^3=R^4=H$; $n=0$] が、白色固体、融点 $152 \sim 153^\circ\text{C}$ 、薄い紫色を発現する、として得られた。

赤外スペクトルは、 $1142 (30_2; m) \text{ cm}^{-1}$ に有意の最大を有した。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物と等重量のビスフェノール A との均質に粉砕した混合物は、 $150 \sim 155^\circ\text{C}$ の範囲にわたつて深い紫色を熱的に発現した。

実施例 5

3.5 g (0.026 モル) の 2.5-ジメチル-4-ヒドロフラン、9 g (0.05 モル) の 8.9 当の 1-エチル-2-メチルインドール、1.5 g (0.073 モル) の 8.64 当の β -ナフトルエンスルフィン酸ナトリウムおよび 175.0 ml のエチルアルコールの重塩のかきまぜた混合物に、15.0 ml の濃硫酸をゆつくり加えた。この混合物を室温で

はば5時間かきまぜ、形成した固体を濾過により集め、200 mlのエチルアルコールで洗った。乾燥後、1.79 gの〔 α 、 ω -ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)- α 、 ω -ビス(4-メチルフェニルメチル)〕ブタン〔式XI: $R^1=4-CH_3$; $R^2=C_2H_5$; $R^3=CH_3$; $R^4=H$; $m=2$ 〕、灰色の固体、融点174~175℃、深い青~黒色を顕現する、が得られた。

赤外スペクトルにおいて、1300(SO_2 ;m)および1142(SO_2 ;m) cm^{-1} において有差の最大が観測された。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構造と一致した。

実施例6

75.0 mlのエチルアルコールおよび32.1 gの90%のメタンスルホン酸の溶液に、濃塩酸においてかきまぜながら、25.1 g(0.12モル)の65%のドートルエンスルフィン酸ナトリウム、14.5 g(0.12モル)のN、N-ジメチルアニリンおよび14.9 g(0.1モル)のp-ジメチルアミノベンズアルデヒドをゆつくり加えた。次い

特開昭65-33473(17)

で反応混合物をかきまぜながら逐次加熱にはば24時間加熱し、次いでほぼ30℃に冷却し、そして225.0 mlのエチルアルコール、70.0 mlの水および10.0 mlの氷酢酸をかきまぜながら混合物に入れた。次いで、34.0 mlの炭水酸化アンモニウムをゆつくり加え、温度をほぼ36℃に上昇するにまかせた。冷却し、この混合物をほぼ5℃で2時間かきまぜた後、乾燥した固体を濾過により集め、濾過して、25.0 mlの部分の50%のエチルアルコール水溶液で2回、100.0 mlの部分の水で3回、そして25.0 mlの部分の50%のエチルアルコール水溶液で2回洗った。真空乾燥後、3.19 gの淡青色の固体が得られ、これは140~160℃の範囲で溶解した。上で得られた生成物の25 gを80.0 mlのエチルアルコール中でほぼ55℃において2時間再スラリー化することによりつて精製した。このスラリーを真空に冷却し、固体を濾過により集め、25.0 mlの部分のエチルアルコールで2回洗い、そして乾燥すると、20.7 gの〔ビス-(4-ジメチルアミ

ノフェニル) (4-メチルフェニルメチル)〕ブタン〔式XII: $R^1=4-CH_3$; $R^2=R^3=H$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=N(CH_3)_2$ 〕、淡青色の固体、融点173~175℃、が得られた。

赤外スペクトルは、1145(SO_2 ;s)および1302(SO_2 ;s) cm^{-1} に観測された有差の最大を示した。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘度と凝縮させると、青色の像が顕現した。

上の実施例1~6の1つに述べた方法と同様に、下表1に記載する反応成分のほぼ化学量論量をエチルアルコール(または記載する他の溶媒)中で酸の存在で相互作用させて、下表2における式II~XIVおよびXVI~XXの化合物を得た。下記挙げたメタン生成物のおおのそについての核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。各生成物のトルエン溶液をシリカゲル、酸性粘土および/またはフェノール樹脂と接触させると示した色の像を顕現したが、ただし、カプロンの色

は生成物を等量量のビスフェノールAと混合し、加熱することによって生じた。

特開昭55-33473(LB)

表 1				
実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
7	1	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
8	1	"	P-トルエンスルフィン酸	N-メチルピロール-2-カルボキシアリデヒド
9	2	"	"	フェスアルデヒド
10	2	2-フェニルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
11	2	インドール	"	"
12	2	2,5-ジメチルインドール	"	"
13	2	1-エチル-2-メチルインドール	"	4-クロロベンズアルデヒド
14	2	"	"	P-トルアルデヒド
15	2	"	"	4-(N-エチル-N-ビニル)ベンズアルデヒド
16	2	"	"	N-エチル-3-カルボキシアリデヒド
17	2	"	"	ジクロロベンズアルデヒド
18	2	"	"	2-フルアルデヒド
19	2	"	"	チオフェン-2-カルボキシアリデヒド
20	2	"	"	2-ピリジンカルボキシアリデヒド

表 1 (続き)				
実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
21	2	1-エチル-2-メチルインドール	P-トルエンスルフィン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアリデヒド
22	2	"	"	インドール-3-カルボキシアリデヒド
23	3	1,2-ジメチルインドール	"	アセトアルデヒド
24	3	2-フェニルインドール	"	"
25	3	インドール	P-トルエンスルフィン酸	アセトアルデヒド
26	3	1-エチル-2-メチルインドール	"	ヘプタアルデヒド
27	3	"	"	デカールアルデヒド
28	3	"	4-アセトアミドベンゼン スルフィン酸	2-ピリジンカルボキシアリデヒド
29	3	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアリデヒド
30	3	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルフィン酸	2-チエニルカルボキシ アルデヒド
31	3	"	"	フェアラール
32	3	"	4-クロロベンゼン スルフィン酸	2-チエニルカルボキシアリデヒド
33	3	"	4-メトキシベンゼン スルフィン酸	" (M-OH; HCl 不存在)
34	3	1,2-ジメチルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド (HCl 不存在)

特開昭65-33473(19)

表 1	(続き)			
実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/BH/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
35	4	1-エチル-2-メチルインドール	4-クロロベンゼン スルフィン酸	P-ジエチルアミノベンズアルデヒド
36	4	"	P-ドデシルベンゼン スルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
37	4	"	"	2-チオニルカルボキシアリルアルデヒド
38	6	N-エチル-N-ベンジルアエリン	P-トルエンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
39	6	N,N-ジメチル-3-エトキシアエリン	"	"
40	6	"	"	4-(N-ニタル-N-ベンジル) アミノベンズアルデヒド
41	6	N,N-ジエチル-3-メチルアエリン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド
42	6	N,N-ジメチルアエリン	"	" (CH ₃) ₂ CHOH 中)
43	6	N,N-ジメチルアエリン	P-トルエンスルフィン酸	2-クロロ-4-ジメチル アミノベンズアルデヒド
44	6	3-エトキシ-N,N-ジエチルアエリン	"	P-アニスアルデヒド
45	6	N,N-ジエチル-N-フエネチジン	"	4-メチルベンズアルデヒド
46	6	ジクロリジン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド (CH ₃ 中)

表 1	(続き)			
実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/BH-Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
47	-	1-エチル-2-メチルインドール	4-アセトアミドベンゼン スルフィン酸	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド ((CH ₃) ₂ CHOH 中)
48	6	N-エチル-N-ベンジルアエリン	ベンゼンスルフィン酸	"
49	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	4-クロロベンズアルデヒド
50	6	"	"	4-メチルベンズアルデヒド
51	6	"	ベンゼンスルフィン酸	4-メトキシベンズアルデヒド
52	6	(イソプロパノール中の10%の エタノールアミンで抽出)	P-トルエンスルフィン酸	"
53	6	N-メチルピロール	4-アセトアミドベンゼン スルフィン酸	2-チオフェン-カルボキシアリルアルデヒド
54	6	"	ベンゼンスルフィン酸	"
55	6	"	P-トルエンスルフィン酸	"
56	6	(生成物をイソプロパノール中の 5%のジエタノールアミンで脱臭)	"	"
56	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	"
57	6	"	"	N-エチル-3-カルバゾールカルボキシ アルデヒド

特開昭65-33473(2)

表 2

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1}$	$\frac{R^2}{R^2}$	$\frac{R^3}{R^3}$	$R^4-R^5, n, m,$ R^6, R^7	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発色した色
7	II	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1310	148-170	-	赤・バイオレット
8	V	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =Cl	1148	180	紫・かつ色	黄
9	II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O	1310 1140	181-4	紫・オレンジ	紫い黄
10	II	4-CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	R ⁴ =F, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1310 1140	185.5-8	うすいかつ色	バイオレット
11	II	4-CH ₃	H	H	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1140	167-9	紫いかつ色	バイオレット ・ピンク
12	II	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1305 1145	105-112	-	ピンク
13	II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =Cl	1305 1144	146-2	-	黄
14	II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃	1305 1145	138-141	-	黄・緑
15	II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(C ₆ H ₅) ₂ - (CH ₃ C ₆ H ₅)	1145	-	グレー	赤・バイオレット
16	IV	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =C ₆ H ₅	1300 1140	165-171	マゼンダ	バイオレット ・ピンク
17	IX	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1145	-	青	うすい紫
18	VI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1305 1150	144-6	黒	黄

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1}$	$\frac{R^2}{R^2}$	$\frac{R^3}{R^3}$	$R^4-R^5, n, m,$ R^6, R^7	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発色した色
19	III	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1140	168-9	白	黄
20	III	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1140	180-2	ピンク	紫・緑
21	III	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1305 1150	146-152	ピンク	紫・オレンジ
22	III	4-CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H		1280 1135	190-210	ピンク	紫・オレンジ
23	X	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	R ⁴ =H, n=1	1300 1145	166-7	白	紫い黄
24	X	4-CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	R ⁴ =H, n=1	1300 1145	172-4 (分解)	グレー	青
25	X	4-CH ₃	H	H	H	R ⁴ =H, n=1	1290 1141	160-2	ピンク ・さけ肉色	紫い黄 (紫い赤)
26	X	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =CH ₃ , n=5	1315 1148	-	淡紫オレンジ	(紫い赤)
27	XI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	m=5	1300 1145	169-170	うすかつ色	紫い黄
28	VII	CH ₃ CONH	C ₆ H ₅	CH ₃	H	1320	214.8- 215.9	白	黄
29	V	H	C ₆ H ₅	H	H	R ⁴ =CH ₃	1302	175.5- 176.5	ピンク	黄
30	VII	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	1300 1145	119.5- 124	赤・バイオレット	紫い黄

特開昭55-33478(21)

表 2 (続き)

実施例	式	R	R ¹ / R ^{1'}	R ² / R ^{2'}	R ³ / R ^{3'}	R ⁴ -R ⁵ , n, m, R ⁶ , R ^{6'}	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発現した色
31	VI	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-----	1500 1145	123.5- 125	赤- バイオレット	黄
32	VII	4-Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-----	1510	130-5	淡いピンク	黄
33	VIII	4-CH ₃ O	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-----	1505	150-1	白	黄
34	II	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1305 1300	165-6	淡いピンク	有珠-赤
35	II	4-Cl	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1270	-	ピンク色の油	赤
36	II	4-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	-	-	結状固体	青-緑
37	VII	4-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-----	1160	152.8- 162.5	結状固体	黄
38	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ , R ^{6'} =N(CH ₃) ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)	1148	166-172	赤味-グレー	青
39	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =C ₆ H ₅ O, R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1144	130-2	うすいかつ色	青- バイオレット
40	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =C ₆ H ₅ O, R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)	1145	-	油	バイオレット
41	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =CH ₃ , R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1147	-	暗いかつ色 の油	青
42	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1143	108-150	グレー	青

表 2 (続き)

実施例	式	R	R ¹ / R ^{1'}	R ² / R ^{2'}	R ³ / R ^{3'}	R ⁴ -R ⁵ , n, m, R ⁶ , R ^{6'}	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発現した色
43	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =Cl, R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1150 1305	130.5- 146	ピンク	青
44	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =C ₆ H ₅ O, R ^{6'} = N(CH ₃) ₂	1151	117.2- 117.6	灰色	黄
45	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ , R ⁶ =C ₆ H ₅ O, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1143 1303	108.4- 109.8	白	黄
46	XIV	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1140 1305	129.1- 134.4	白	-
47	II	4-NHCOCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1165	145-157	-	黄-緑
48	XIII	H	-	-	-	R ⁴ =R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ , R ^{6'} =N(CH ₃) ₂ (CH ₂ C ₆ H ₅)	1300	111-118	-	青
49	XVI	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =Cl, R ⁶ =CH ₃	1305	122(分解)	-	黄
50	XVI	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =R ⁶ =CH ₃	1305	78(分解)	ピンク	黄
51	XVI	H	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =CH ₃	1305	103.5- 105	ピンク	黄
52	XVI	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =CH ₃	1307	-	(固体)	黄
53	XVI	4-NHCOCH ₃	-	-	-	R ⁴ =CH ₃	1305	130-145	さび色	ピンク
54	XVI	H	-	-	-	R ⁴ =CH ₃	1300	100-102	ピンク	黄
55	XVI	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =CH ₃	1305	118(分解)	ピンク	黄

特開昭55-33473(22)

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1'}$	$\frac{R^2}{R^2'}$	$\frac{R^3}{R^3'}$	$\frac{R^4 - R^4 \text{ o. m.}, R^5, R^6}{R^5, R^6}$	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発現した色
56	XX	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =CH ₃	1300	95-100	薄いグレー	黄
57	XX	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =C ₆ H ₅ , R ⁵ =CH ₃	1305	82-87	淡いぶどう色	ぶどう色

上の実施例 1 に記載した方法と同様な方法に従い、エチルアルコールと炭酸銀の代わりに、下表 4 の実施例 58 ~ 82 に記載した適当な反応媒体と適当な触媒を用い、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび 1-エチル-2-メチルインドールを示した温度において相互反応すると、式 II (ここで R=4-CH₃; R²=C₆H₅; R³=CH₃; R⁴=R⁵=H; R⁶=N(CH₃)) のメタンが得られた。実施例 58 ~ 82 からの生成物のトルエンまたはアセトンの溶液をシリカゲルと接触すると、青-赤色の像が発現した。

特開昭55-33478(23)

表 A

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
58	エチレンジクロライド	P-トルエンスルホン酸	25℃.
59	ニチレンジリコールジメチルエーテル	酢酸	25℃.
60	エチルアルコール	リン酸	10°-25℃.
61	エチレンジリコールモノエチルエーテル	"	-10℃.
62	クロロベンゼン	塩化アルミニウム	室温
63	トルエン	塩化亜鉛	25℃.
64	エチレンジクロライド	塩化第二スズ	25℃.
65	"	塩化チオニル	25℃.
66	クロロベンゼン	過酸化ベンゾイル	室温
67	1-エチル-2-メチルインドール	塩化第二スズ	20°-30℃.
68	エチルアルコール	臭化水素酸	RT
69	"	フッ化水素酸	RT
70	"	ヨウ化水素酸	RT
71	"	硝酸	RT
72	"	過塩素酸	RT
73	"	ギ酸	RT
74	"	トリフルオロ酢酸	RT

表 A (続き)

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
75	エチルアルコール	グリコール酸	RT
76	"	マロン酸	RT
77	"	フマル酸	RT
78	"	安息香酸	RT
79	"	クエン酸	RT
80	"	サリシル酸	RT
81	"	ピクリン酸	RT
82	"	トリメリト酸	RT

注: RT=室温

特開昭55-33478(外)

上の実施例6に記載する方法に類似する方法に従い、エチルアルコールおよびメチルスルホン酸の代わりに、下表Bの実施例83～109に記載する適当な反応媒体および適当な酸塩を使用し、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジメチルアエリンおよびP-トルエンスルフィン酸ナトリウムを示した範囲において相互反応させて式XV（ここでR=4-CH₃; R^δ=H, R^δ=N(CH₃)₂; Q=4-(CH₃)₂NC₆H₄）のメチンを得た。実施例83～109からの生成物のトルエンまたはアセトンの溶液をシリカゲルと接触させると、青色の像が発現した。

表 B

実施例	反 応 媒 体	触 媒	反 応 温 度
83	イソプロピルアルコール	P-トルエンスルホン酸	80℃
84	アセトニトリル	"	還 流
85	エチレンジクロライド	"	70°-75℃
86	エチルアルコール	塩 酸	還 流
87	水	"	90℃
88	イソプロピルアルコール	"	還 流
89	水	メチルスルホン酸	85°-90℃
90	エチルアルコール	塩 酸	還 流
91	イソプロピルアルコール	"	"
92	水	"	"
93	エチルアルコール	リン 酸	"
94	エチレンジクロライド	三塩化リン	25℃
95	"	五塩化リン	25°-30℃
96	N,N-ジメチルホルムアミド および イソプロピルアルコール	オキシ塩化リン	45°-50℃
97	アセトニトリル	"	還 流
98	エチレンジクロライド	塩化アオニル	25℃
99	"	三フッ化ホウ素エーテレート	還 流

特開昭55-33473(22)

表 B (続き)

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
100	N,N-ジメチルアニリン	三フッ化ホウ素 エーテレート	室温
101	エチレンジクロライド	塩化第二鉄	"
102	"	酸化第二鉄	"
103	"	酸化アルミニウム	"
104	"	P-トルエンスルホン酸	"
105	アセトニトリル	塩化ベンゾイル	"
106	"	五酸化リン	20°-60℃.
107	イソプロピルクラウンエーテル	フッ化カリウム	室温
108	クロロベンゼン	P-トルエンスルホン酸	60°-90℃.
109	N,N-ジメチルアニリン	塩化チオニル	25°-30℃.

前の実施例中に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な $2-R^5-4-R^6$ -ベンズアルデヒド、適当な $1-R^1-2-R^2-5/6-R^3$ -インドールおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 C に示した実施例 110~120 の式 II の $((2-R^5-4-R^6$ -フェニル)($1-R^1-2-R^2-5/6-R^3-3$ -インドリル)(R-フェニルスルホンル)) メタンが得られることが考へる。

特開昭55-23473(28)

表 C-式IIのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
110	4-Br	2-(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₂	CH ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
111	2,4-(CH ₃) ₂	4-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	5-NO ₂	Cl	N(CH ₃) ₂
112	2-NO ₂	1-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
113	3,4-(Cl) ₂	CH ₃	H	5-Br-6-NO ₂	H	1-C ₃ H ₇
114	4-F	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
115	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
116	4-Cl, 5-NO ₂	1-C ₄ H ₉	CH ₃	H	Br	H
117	4-CH ₃ CONH	1-(CH ₃)(C ₆ H ₁₂)	H	5-I	H	C ₂ H ₅ O
118	3-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅ O	H
119	2,5-(CH ₃) ₂	1-C ₅ H ₁₁	H	H	F	H
120	4-I	H	1-C ₃ H ₇	H	H	NHC ₄ H ₅ CH ₂

上の実施例に記載する方法に従うが、適当な
 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドール-3-
 カルボキシアルデヒド、適当な 1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-インドールおよび適当な R-フェニル
 スルフィン酸を用いると、下表Dに表わす実施例
 121~131の式IIの[(1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル) (1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル) (R-フェニル
 スル)]メタンが得られることが考えられる。

特開昭65-33473(27)

表 D - 式IIIのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}
121	4-C1	C ₆ H ₅ CH ₂	H	6-F	H	H	5-CH ₃ O
122	4-NO ₂	H	C ₂ H ₅	5-CH ₃	Δ -C ₈ H ₁₇	CH ₃	H
123	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	Δ -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H
124	2,5-(Cl) ₂	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	H
125	4-CH ₃ O	H	CH ₃	5,6-(CH ₃) ₂	H	H	H
126	4-I	Δ -BrC ₆ H ₄ CH ₂	1-C ₂ H ₇	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
127	2,4-(NO ₂) ₂	H	C ₆ H ₅	5,6-(Cl) ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
128	C ₂ H ₅	Δ -C ₄ H ₉	H	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
129	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	5-F
130	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂
131	4-C1	H	C ₃ H ₇	H	1-[(CH ₃)(C ₆ H ₁₂)]	H	5-J

上の実施例に記載した方法に類似する方法に従うが、適当な 9-R²-3-カルバゾールカルガキシアリデヒドまたは 1-R³-ピロール-2-カルガキシアリデヒド、適当な R-フェニルスルフィン酸および適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールを用いると、下表 E 中に表わした実施例 132~141 の式 IV の [(9-R²-3-カルバゾール)(1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドリル)(R-フェニルスルホニル)]メタンおよび式 V の [(1-R³-2-ピロリル)(1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル)]メタンが得られることが考えられる。

特開昭55-82473(28)

表 E - 式IVおよびVのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁷	R ⁸
132 (IV)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	----
133 (V)	4-C1	C ₄ H ₉	H	5-CH ₃ O	----	C ₆ H ₅
134 (IV)	4-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	C ₃ H ₇	----
135 (V)	4-CH ₃ O	2,6-(C1) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	----	C ₂ H ₅
136 (IV)	4-Br	H	C ₆ H ₅	5,6-(C1) ₂	C ₆ H ₅	----
137 (V)	2,4-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C(CH ₃)CH ₂	CH ₃ O	H	----	CH ₃
138 (IV)	4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₃	H	H	C ₂ H ₅	----
139 (IV)	2-NO ₂	H	CH ₃	6-Br	----	C ₃ H ₇
140 (V)	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	----
141 (IV)	3,4-(C1) ₂	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂	----	H

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な 1-R²-2-R³-5/6-R⁸- インドール、適当な R-フェニルスルフィン酸および式 A-CHO の適当なアルデヒドを用いると、下表 F に表わす実施例 142 ~ 160 の式 J および VI-X の [N (1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られることが考えられる。

特開2005-33473(22)

表 F - 式 VI - X の R¹

実施例	A	R	R ¹	R ²	R ³
142 (VI)		4-I	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H
143	•	3-NO ₂	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H
144	•	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂
145	•	2,4-(Cl) ₂	1-C ₅ H ₁₁	H	H
146	•	2,5-(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	5,6-(Cl) ₂
147 (VII)		2-NO ₂	1-C ₃ H ₇	CH ₃	H
148	•	4-Br	3-ClC ₆ H ₄ CH ₂	C ₂ H ₅	H
149	•	4-CH ₃ CONH	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂
150	•	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂
151	•	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	5-CH ₃
152 (VIII)		3,4-(Cl) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	5-F
153 (I)		4-F	1-C ₄ H ₉	CH ₃	H

表 F 続き

実施例	A	R	R ¹	R ²	R ³
154 (I)		2-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
155	•	2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂
156		4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₇	CH ₃	H
157 (IX)		4-Cl, 5-NO ₂	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃
158	•	4-Br	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H
159	•	3-NO ₂	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	1-C ₃ H ₇	H
160	•	4-CH ₃ O	CH ₃	H	6-NO ₂

特開昭55-33473(B)

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、適当な $1-R^1-2-R^2-5/6-R^3$ -インドールおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 G に表わす実施例 161-170 の式 X の $\{(R^4-(CH_2)_n)(1-R^1-2-R^2-5/6-R^3-3-インドリル)(R-フェニルスルカニル)\}$ メタンが得られることが考えられる。

表 G-式 X のメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n
161	4-CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	0
162	4-Br	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	2
163	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	5-F	CH ₃	8
164	2-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	CH ₃	4
165	4-CH ₃ CONH	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	5
166	4-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	6
167	4-CH ₃ O	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂	CH ₃	1
168	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	3
169	2,5-(Cl) ₂	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂	CH ₃	7
170	3-NO ₂	i-C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	CH ₃	2

特開昭65-23473(B1)

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、適当な $(CH_2)_m(CHU)_2$ または 2,5-ジメトキシテトラヒドロフランを $m=2$ の生成物に、適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 H に表わす実施例 171~180 の式 XI の (α, ω-ビス(1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)-α, ω-ビス(R-フェニルスルホニル)) アルカンが得られることが考えられる。

表 H - 式 XI のアルカン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	m
171	4-CH ₃	H	H	H	2
172	4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₇	CH ₃	H	2
173	2-NO ₂	H	1-C ₂ H ₇	H	3
174	3,4-(Cl) ₂	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	2
175	4-I	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	3
176	H	1-CH ₃ C ₆ H ₁₂	H	5-I	3
177	4-CH ₃ CONH	H	C ₆ H ₅	6-Cl	2
178	2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂	3
179	4-Br	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	3
180	5-NO ₂	C ₂ H ₃	CH ₃	H	2

特開 255-33473(2)

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従
 い、適当な 2-R5-4-R6-ベンズアルデヒ
 ド、適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、
 下表 I に掲げられる実施例 181~198 の式 XV
 の ((Q) (2-R5-4-R6-フェニル)
 (R-フェニルスルホニル)) メタンが得られる
 ことが考えられる。

表 I - 表 XV のメタン

実施例	Q	R	R5	R6
181	2,4-ビス((CH ₃) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	Cl	H
182	4-(C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₄	4-Cl	H	CH ₃ O
183	3-CH ₃ -4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	2-NO ₂	C ₂ H ₅ O	H
184	3-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
185	9-アロリジニル	2,5-(CH ₃) ₂	Cl	N(CH ₃) ₂
186	2-C ₂ H ₅ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
187	2,4-ビス((C ₂ H ₅) ₂ N)C ₆ H ₃	3,4-(Cl) ₂	CH ₃ O	N(C ₂ H ₅) ₂
188	2-Cl-4-(i-C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₃	4-I	H	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
189	2-I-4(C ₄ H ₉)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	4-CH ₃ O	Br	H
190	2-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	3-NO ₂	H	N(H)(C ₆ H ₅ CH ₂)
191	4-(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
192	2-C ₃ H ₇ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-Br	F	H
193	4-(CH ₃)(C ₃ H ₇)NC ₆ H ₄	4-Cl, 3-NO ₂	CH ₃ O	H
194	2,4-ビス((C ₄ H ₉) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅ O
195	2-(i-C ₃ H ₇)-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
196	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-F	H	N(C ₂ H ₅) ₂
197	2,4-ビス((CH ₃) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	CH ₃
198	9-アロリジニル	H	H	Cl

特開昭55-33473(93)

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、式Z-CHOの適当なアルデヒド、適当な1-R^B-ピロールおよび適当なR-フェニルスルフィン酸を用いると、下表Jに示す実施例199~228の式XVII~XXの[(Z)(1-R^B-2-ピロリル)(R-フェニルスルホニル)]メタンが得られることが考えられる。

表J - 式XVII~XXのメタン

実施例	Z	R	R ^B
199	2-Cl-C ₆ H ₄	4-CH ₃	C ₆ H ₄
200	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	4-H	C ₃ H ₇
201	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-Cl	C ₂ H ₅
202	4-1-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	4-Cl, 5-NO ₂	1-C ₃ H ₇
203	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-Br	CH ₃
204	2-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ O	H
205	4-(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₄	4-I	C ₃ H ₇
206	2-Cl-4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ CONH	C ₆ H ₅
207	1-CH ₃ -2-ピロリル	4-CH ₃	CH ₃
208	2-ピロリル	4-CH ₃ O	C ₂ H ₅
209	1-エチル-2-ピロリル	4-C ₁₂ H ₂₅	1-C ₃ H ₇
210	1-1-プロピル-2-ピロリル	4-Cl	C ₃ H ₇
211	2-チエニル	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
212	.	5-NO ₂	H
213	.	2,5-(Cl) ₂	C ₂ H ₅
214	.	H	C ₆ H ₄
215	2-フラニル	4-CH ₃ CONH	CH ₃

特開昭55-33473(34)

表J 続

実施例	Z	R	R ⁸
216	2-フラニル	4-F	C ₂ H ₅
217	.	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
218	.	4-I	1-C ₃ H ₇
219	3-カルバゾリル	4-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃
220	9-フエニル-3-カルバゾリル	4-Br	C ₂ H ₅
221	9-エチル-3-カルバゾリル	2-NO ₂	C ₆ H ₅
222	9-プロピル-3-カルバゾリル	3,4-(Cl) ₂	C ₃ H ₇
223	2-ピリジニル	4-CH ₃	H
224	3-ピリジニル	3-NO ₂	CH ₃
225	4-ピリジニル	4-Cl	C ₂ H ₅
226	2-ピリジニル	4-Cl, 3-NO ₂	1-C ₃ H ₇
227	3-ピリジニル	4-C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅
228	4-ピリジニル	H	C ₃ H ₇

実施例 229

高圧マイクロカプセル化コピー系中の色形成成分として実施例1~228に記載する式I、XI、XVおよびXVIの化合物の使用を、実施例1の生成物を参照して説明する。

A. 40gのノ-プロピルピフェニルと実施例1において前述したようにつくつた、0.98gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフェニル)スルホニル〕メタンとの混合物を、透明溶液が得られるまで100℃に加熱し、次いでほぼ50℃に冷却した。13.4mlの蒸留水中に溶けた5.55gのカルボキシメチルセルロースの第2溶液を調整した。9.0mlの蒸留水中に溶けた1.0gの炭酸塩のゼラチンを含有する第3溶液をほぼ50℃に約1時間加熱した。

B. 2つの溶液、すなわち該生成物およびノ-プロピルピフェニルを含有する第1溶液と、カルボキシメチルセルロースおよび水を含有する第2溶液を、可変速度の0.5馬力のエッペンパンチ、ホ

モ・ミキサー (Eppenbach Homo-Mixer) (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.) を用いて、けん濁されたエマルジョンの粒子の大きさがほぼ50℃でほぼ5ミクロンになるまで、ほぼ5分間混合および乳化した。急速にかきまぜを維持しながら、ゼラチンと水を含有する第3溶液を加え、pHを10%の水酸化ナトリウムを加えて6.5に調整した。ほぼ50℃の水の4.47mlをゆっくり加え、pHを10%の酢酸水溶液の添加により4.5に調整した。急速に5分間かきまぜした後、混合物をほぼ15℃に外部の水/水層で冷却し、6.6mlのグルタルアルデヒドを滴々加え、かきまぜを15分間続けた。この時間において、エッペンパンチ、ホモ・ミキサーの代わりに普通の羽根型実験室用かきまぜ機を用い、けん濁液を一液かきまぜた。けん濁液を7.47gに蒸留水を加えて調整した。

C. 部分において調製した原料のマイクロカプセルを紙のシート上にほぼ0.0015インチ(0.038mm)の厚さに被覆し、乾燥した紙を空

気乾燥した。こうしてマイクロカプセル化した無色の顔料物質で被覆した紙を、マニホールド系中の一番上のシートとして、被覆した側面を電子受容剤の色現像剤で被覆した商業的に入手できる受容シートの被覆した側面と接触させて配置することによつて、組み合わせた。さらに詳しくは、フェノール樹脂で、また酸性粘土で、被覆した紙をこの試験において使用した。次いで像を鉄版で、その裏面にマイクロカプセル化した無色の顔料物質を有する一番上のシート上に描くと、影響を受けたマイクロカプセルは膨張し、これによりマイクロカプセルにより保持された無色の顔料物質の溶解は流れて受容シート上の色現像剤と接触し、このとき青味-赤色の像がただちに形成した。現像された像はすぐれた着色力と互いあひだすぐれたゼログラフコピー能力の特性を示した。

前述のように製造した複写した紙において評価し、試験すると、実施例18の生成物の〔(2-フルエンル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メ

ルフエニルスルホニル)〕メタンの感圧マーキング紙中に混入し、試験することによつて説明する。試験紙は米国特許4,000,087に記載する方法によつて製造した。

A. 87~89%の加水分解率を有する商業的に供給されるポリビニルアルコール5.9gと水250.0mlとの混合物を、透明な溶液が得られるまで、加熱した。室温に冷却後、40.0mlの水を加えた。

B. 41.8gのジブチルフタレート中で5.9gの商業的に供給されるエピクロロヒドリン/ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂を、透明な溶液が生ずるまで温めることによつて、第2溶液を調製した。わずかに冷却後、3.0gの、上の実施例1に記載するようにして製造した、3.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンを加え、温めるまでかきまぜた。

C. 2.7gのテレフタロイルクロライドと4.73

特開昭55-33473(5)

タンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔(3-インドリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成した。

実施例230

感圧マイクロカプセル化コピー系における色形成成分として前の実施例に記載した式I、XVおよびXVIの化合物の実用性を、実施例1の化合物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチ

ル)のジブチルフタレートとの混合物を、透明な溶液が生ずるまで、加熱し、次いで室温に冷却した。D. 上の部Bからの造料樹脂溶液と、上の部Cからのテレフタロイルクロライド溶液を一緒に混合し、上の部Aからのポリビニルアルコールへゆつくり加え、可変速度の0.5馬力のニフベンパッチホモミキサー(Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.)で30~40の印加電圧において、けん濁エマルジョンの粒子の大きさが概ね5ミクロンになるまで、厚く1分間乳化した。生ずるエマルジョンを、可変速度の機械的かきまぜ機を備える適当な容器へ50.0mlの水を洗浄液と一緒に移した。かきまぜながら、このエマルジョンに、33.0mlの水の中に溶けた2.9gの炭酸ナトリウムと5.5gのジエタレントリアミンとを含む溶液をゆつくり加えた。生ずるけん濁液を室温で厚く18時間かきまぜた。15%の炭酸ナトリウム水溶液を添加してpHを7~7.5に調整し、かきまぜを厚く6時間続けた。けん濁液の合計重量を、必要に応じて水を添加して、474gに調

整した。

B. 上の部Dで調製した原料のマイクロカプセルを、紙シート上に、押入の針金を巻いた棒を用いて被覆し、被覆した紙を空気乾燥した。こうしてマイクロカプセル化した無色の前駆物質で被覆した紙をマニホルド系中の一番上のシートとして、電子受容型の色現像剤で被覆した商業的に入手できる受容シートの被覆した側面と接触させて被覆した側面を配置することによって、組み合わせた。さらに詳しくは、フェノール樹脂で、また粘性粘土で、被覆した紙をこの試験において使用した。次いで像を鉄線で、その裏面にマイクロカプセル化した無色の前駆物質を有する一番上のシート上に描くと、影響を受けたマイクロカプセルは開裂し、これにより該マイクロカプセルにより保持された無色の前駆物質の溶液は流れて受容シート上の色現像剤と接触し、このとき青紫-緑色の像がただちに形成した。現像された像はすぐれた着色力と組み合わせてすぐれたゼログラフコピー能力の特性を示した。

像を生成し；そして実施例39の生成物の〔(4-メチルアミノフェニル)(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは、青色の像を生成した。

実施例23.1

熱マーキング系における色形成成分として前の実施例に製造法を記載した式I、XI、XVおよびXVIの化合物の実用性を、実施例1の化合物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンを感熱マーキング紙中に混入し、試験することによって評価する。試験紙は米国特許3,559,375に記載する方法に類似する方法で製造した。

A. 2.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタン、8.6gのポリビニルアルコール(加水分解率は99%)の1.0%の水溶液、3.7gの水および

特開昭65-33473(36)

前述のIのように製造した複写した系において評価し、試験すると、実施例18の生成物の〔(2-フラニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔(3-インドリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；実施例6の生成物の〔ビス(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは青色の

3.16gの1.6分の1インチ(1.59mm)の直径のジルコニウム摩砕ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ供給した。振とうを1時間行つた。次いでジルコニウムビーズを、混合物の底40μmの通過により、除去した。

B. 同様に、9.8gの4,4'-イソプロピリジンジフェノール(ビスフェノールA)、42.0gのポリビニルアルコール(加水分解率は99%)の1.0%の水溶液、18.2gの水および22.12gの直径1.6分の1インチ(1.59mm)のジルコニウム摩砕ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ入れた。1時間振とうを行つた後、ジルコニウムビーズを底40μmの通過により除去した。

C. 2.1gのAからのスラリーと47.9gのBからのスラリーとを混合することによって、被覆組成物を調製した。次いで混合物を紙のシート上に厚さ0.0015インチ(0.038mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。被覆した紙をなめらかな平な表面にのせた紙の被覆

した銅面上にデザインを厚紙120℃に加熱した鉄板でトレースすることによつて、試験した。トレースしたデザインに対応するバイオレット色の像が直ちに発現した。

前述のように調製した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例19の生成物の〔(2-チエニル)-(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙180℃でうす黄色の像を生成し；実施例2の生成物の〔(1,2-ジメチル-3-インドリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙105℃で赤紫色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙105℃でオレンジ色の像を生成し、そして150℃でバイオレット色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ピロリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メ

タンは紫褐色の像を生成した。

実施例232

A. 上の実施例231に記載するように、2.0gの実施例の生成物の〔(3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンを8.6gのポリビニルアルコールの10%の水溶液と3.7gの水との混合物中で摩砕した。

B. 9.8gの4,4'-インプロピリジンジアフェノール(ビスフェノールA)、4.20gの10%の水溶性ポリビニルアルコール、2.21gの水および221.6gの16分の1インチ(1.59mm)の直径のジルコウム摩砕ビーズの混合物を厚紙1時間摩砕した。

C. 2.1gのAからのスラリーと4.7.9gのBからのスラリーとを混合して被覆組成物を調製した。次いでこの混合物を紙のシート上に厚紙0.0015インチ(0.038mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。なめらかな平らな表面上に配置した被覆した紙の被覆側面上に、厚

特開昭55-33473(37)

メタンは厚紙100℃で赤紫オレンジ色の像を生成し；実施例10の生成物の〔(2-フェニル-3-インドリル)-(4-ジメチルフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙100℃で青色の像を生成し；実施例38の生成物の〔(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙160℃で空色の像を生成し；実施例49の生成物の〔(4-クロロフェニル)-(1-メチル-2-ピロリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはさび色の像を生成し；実施例51の生成物の〔(4-メトキシフェニル)-(1-メチル-2-ピロリル)-(ベンゼンスルホニル)〕メタンは150℃でオレンジ色の像を生成し；実施例55の生成物の〔(2-チエニル)-(1-メチル-2-ピロリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは150℃においてピンク味かつ色の像を生成し；そして実施例57の生成物の〔(9-エチル-3-カルボニル)-(1-メチル-2-ピ

ロリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは150℃に加熱した鉄板でデザインをトレースすることによつて、被覆した紙を試験した。トレースしたデザインに相当するうす青色の像が、直ちに発現した。

上のように製造した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例3の生成物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(メチル)-(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは厚紙130℃においてうすいぶどう色の像を生成した。

特許出願人 スターリング・ドラッグ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 橋 渡 三 (外2名)

特開 昭55-33473 (J3)

第 1 頁の続き

⑨Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
(C 07 D 401/06		
209/00		
213/00)		
(C 07 D 405/06		
209/00		
307/00)		
(C 07 D 409/06		
333/00		
209/00)		
(C 07 D 455/04		
207/00)		

優先権主張 ⑩1979年6月14日⑪米国(US)
⑫48599

⑬発 明 者 ウィリアム・モ・ウェイ・ハン
アメリカ合衆国オハイオ州シン
シナチ・ミルクリフ・ドライブ
9176